

**PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN LOW POLYMER**

**Publication number:** JP9194400

**Publication date:** 1997-07-29

**Inventor:** ARAKI YOSHITAKE; NAKAMURA HIROFUMI; NANBA YOSHIAKI; OKANO TAKESHI

**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP

**Classification:**

**- international:** *B01J31/34; C07B61/00; C07C2/22; C07C2/26; C07C2/30; C07C2/32; C07C11/02; C07C11/107; C07B61/00; B01J31/26; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C11/02; B01J31/34; C07C2/22; C07C2/26; C07C2/30; C07C2/32; C07C11/107*

**- European:**

**Application number:** JP19960006831 19960118

**Priority number(s):** JP19960006831 19960118

Report a data error here

**Abstract of JP9194400**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a low polymer of an  $\alpha$ -olefin such as 1-hexene in high catalytic activity, in high yield, in high selectivity and simply by producing a low polymer of an  $\alpha$ -olefin such as ethylene by using specific chromium-based catalyst. **SOLUTION:** A low polymer of (B) an  $\alpha$ -olefin is produced by using a chromium-based catalyst comprising (A) a chromium compound (A1), a nitrogen-containing compound (A2) such as an amine, an amide or an imide, an alkyl aluminum compound (A3) and a halogen-containing compound (A4) in the molar ratio of the components A1:A2:A3:A4 of 1:(0.1-10):(1-100):(0.1-20) and prepared by a process for bringing the component A1 into contact with the component A3 in a 10-50mol% solution of an  $\alpha$ -olefin. The component A4 preferably contains an element of the group IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA or VB of the periodic table. The component A1 is brought into contact with the component A3 in an atmosphere under 10-50kg/cm<sup>2</sup> ethylene partial pressure.

\*\*\*\*\*

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194400

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 11/02		6958-4H	C 0 7 C 11/02	
B 0 1 J 31/34			B 0 1 J 31/34	Z
C 0 7 C 2/22		6958-4H	C 0 7 C 2/22	
2/26		6958-4H	2/26	
2/30		6958-4H	2/30	
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-6831	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月18日	(72) 発明者	荒木 良剛 岡山県倉敷市瀬道三丁目10番地 三菱化学株式会社水島事業所内
		(72) 発明者	中村 宏文 岡山県倉敷市瀬道三丁目10番地 三菱化学株式会社水島事業所内
		(72) 発明者	羅波 美明 岡山県倉敷市瀬道三丁目10番地 三菱化学株式会社水島事業所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 クロム系触媒を用いて $\alpha$ -オレフィンを低重合する、特にエチレンから1-ヘキセンを工業的有利に製造する方法を提供する。

【解決手段】 クロム系触媒として、少なくとも(a)クロム化合物、(b)アミン、アミド及びイミドより成る群から選ばれた含窒素化合物、(c)アルキルアルミニウム化合物、及び(d)ハロゲン含有化合物から調製され、且つ $\alpha$ -オレフィン濃度が10~50モル%の溶液中で(a)クロム化合物と(c)アルキルアルミニウム化合物とを接触させる過程を経て調製された触媒を用いて低重合反応を行なう。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒を用いた $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも(a)クロム化合物、(b)アミン、アミド及びイミドより成る群から選ばれる含窒素化合物、(c)アルキルアルミニウム化合物、及び(d)ハロゲン含有化合物から調製され、且つ $\alpha$ -オレフィン濃度が10～50モル%の溶液中で(a)クロム化合物と(c)アルキルアルミニウム化合物とを接触させる過程を経て調製されたものを用いることを特徴とする方法。

【請求項2】 触媒調製に際して、(a)クロム化合物、(b)アミン、アミド及びイミドより成る群から選ばれる含窒素化合物、(c)アルキルアルミニウム化合物、及び(d)ハロゲン含有化合物の使用比率が、モル比で、(a):(b):(c):(d)=1:0.1～10:1～100:0.1～20であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 クロム系触媒を用いた $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法において、 $\alpha$ -オレフィン濃度が10～50モル%の液状反応媒体が収容されている反応槽内に、 $\alpha$ -オレフィン並びに(a)クロム化合物、(b)アミン、アミド及びイミドより成る群から選ばれる含窒素化合物、(c)アルキルアルミニウム化合物、及び(d)ハロゲン含有化合物を、(a)クロム化合物と(c)アルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で供給して、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を行なわせることを特徴とする方法。

【請求項4】 反応槽内に供給する(a)クロム化合物、(b)アミン、アミド及びイミドより成る群から選ばれる含窒素化合物、(c)アルキルアルミニウム化合物、及び(d)ハロゲン含有化合物の供給比率が、モル比で、(a):(b):(c):(d)=1:0.1～10:1～100:0.1～20であることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項5】 (d)ハロゲン含有化合物が、周期律表のIIIA、IIIB、IVA、IVB、VA及びVB族より成る群から選ばれる元素を含むことを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 (a)クロム化合物と(c)アルキルアルミニウム化合物とを接触させる雰囲気のエチレン分圧が、10～50k g/cm<sup>2</sup>であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、特にエチレンから1-ヘキセンを主体とした $\alpha$ -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る、工業的に有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、エチレン等の $\alpha$ -オレフィンの低重合方法として、クロム化合物と有機アルミニウム化合物の組み合わせから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、クロムを含むVB族の遷移金属化合物とポリヒドラルビアルアルミニウムオキシドから成る触媒系により、エチレンから1-ヘキセンとポリエチレンを得る方法が記載されている。また、特開平3-128904号公報には、クロム-ヒドリル結合を有するクロム化合物と金属アルキル又はルイス酸とを予め反応させて得られた触媒を使用して、 $\alpha$ -オレフィンを三量化する方法が記載されている。更に、特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ピロール類、金属アルキル化合物およびハライド源を共通の溶媒中で混合することにより得られた触媒を使用して、 $\alpha$ -オレフィンを低重合する方法が記載されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公昭43-18707号公報に記載された方法では、1-ヘキセンと同時に生成するポリエチレンの量が多く、しかもポリエチレンの副生成量を少なくしようとする、触媒活性が低下するという問題がある。また、特開平3-128904号公報に記載された方法は、高分子量重合体の生成量は少ないが、触媒活性が十分でないという問題がある。

【0004】また、特開平6-239920号公報に記載された方法は、触媒の前調製工程及び触媒の単独工程を必要とし、操作が煩雑であることに加えて、全体の製造プロセスに要する建設費が高いという欠点がある。本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、煩雑な操作なしで、高い触媒活性を発現させ、1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することができる $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、クロム系触媒を使用した $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、(a)クロム化合物、(b)アミン、アミド及びイミドより成る群から選ばれる1種以上の含窒素化合物、(c)アルキルアルミニウム化合物、及び(d)ハロゲン含有化合物から調製され、且つ $\alpha$ -オレフィン濃度が10～50モル%の溶液中で(a)クロム化合物と(c)アルキルアルミニウム化合物とを接触させる過程を経て調製された触媒を用いることにより、工業的に有利に $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造することができる。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明においては、クロム系触媒として、少なくとも、(a)クロム化合物、(b)アミ

ン、アミド及びイミドより成る群から選ばれる1種以上の含窒素化合物。(c)アルキルアルミニウム化合物及び(d)ハロゲン含有化合物から調製された触媒を使用する。本発明で触媒調製に使用するクロム化合物は、一般式 $CrX_n$ で表される。但し、一般式中、Xは、任意の有機若しくは無機の基又は陰性原子、nは1~6の整数を表し、そして、nが2以上の場合、Xは同一または相互に異なっている。また、クロムの価数は0~6価であり、上記の式中のnとしては2以上が好ましい。

【0007】有機基としては、炭素数が通常1~30の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシ基、β-ジケトナート基、β-ケトカルボキシ基、β-ケトエステル基およびアミド基などが例示される。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基、シクロペンタジエニル基などが挙げられる。無機の基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲンなどが挙げられる。

【0008】この範疇に属する好ましいクロム化合物は、クロムのアルコキシ塩、カルボキシ塩、β-ジケトナート塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、または、クロムハロゲン化合物であり、具体的には、クロム(IV)tert-ブトキシド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフッロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジジオナート)、 $Cr(PhCOCH_2O)_3$  (但し、ここでPhはフェニル基を示す。)、クロム(II)アセトナート、クロム(III)アセトナート、クロム(III)2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ペンゾエート、クロム(III)ナフテネート、 $Cr(CH_3COCHCOOCH_3)_3$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0009】窒素を含有する電子供与体としては、ニトリル、アミン、アミド、ニトロ化合物等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリジン等が挙げられる。

【0010】酸素を含有する電子供与体としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセトナート、メチルアセトナート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエ

ーテル、ジメトキシエタン、ジグリコール、トリグリコール、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0011】リンを含有する電子供与体としては、ヘキサメチルフォスフォルアミド、ヘキサメチルフォスフォルアストリアミド、トリエチルフォスファイト、トリブチルフォスフィンオキシド、トリエチルフォスフィン等が例示される。また、硫黄を含有する電子供与体としては、二硫化炭素、ジメチルスルフォキシド、テトラメチレンスルフォン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0012】クロム化合物と電子供与体から成る錯体の例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、 $CrCl_3 \cdot 3THF$ 、 $CrCl_3 \cdot 3dioxane$ 、 $CrCl_3 \cdot (CH_3CO_2n-C_4H_9)$ 、 $CrCl_3 \cdot (CH_3OH)_2$ 、 $CrCl_3 \cdot 3(C_2H_5)_2$ 、 $CrCl_3 \cdot 3(CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OH)$ 、 $CrCl_3 \cdot 3pyridine$ 、 $CrCl_3 \cdot 2(i-C_3H_7NH_2)$ 、 $[CrCl_3 \cdot 3CH_3CN] \cdot CH_3CN$ 、 $CrCl_3 \cdot 3PPh_3$ 、 $CrCl_3 \cdot 2THF$ 、 $CrCl_3 \cdot 2pyridine$ 、 $CrCl_3 \cdot 2[(C_2H_5)_2NH]$ 、 $CrCl_3 \cdot 2CH_3CN$ 、 $CrCl_3 \cdot 2[(C_2H_5)_2Ph]$ 等が挙げられる。なお、上記においてTHFはテトラヒドロフランを表す。

【0013】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可溶な化合物が好ましい。このようなクロム化合物としては、クロムのβ-ジケトナート塩、カルボン酸塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、β-ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体の具体例としては、 $Cr(CO)_6$ 、 $(C_6H_5)_2Cr(CO)_3$ 、 $(CO)_5Cr(=CHCH_3)(OCH_3)$ 、 $(CO)_5Cr(=CHCH_3)(OC_2H_5)$ 、 $CpCrCl_2$  (ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(Cp^*CrClCH_3)_2$  (ここでCp\*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(CH_3)_2CrCl$ 等が挙げられる。

【0014】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することも出来るが、担体に担持させずに、他の触媒成分と組み合わせ使用するのが好ましい。すなわち、本発明において、クロム系触媒は、後述する特定の方法で調製されるが、斯かる態様によれば、クロム化合物の担体への担持を行わずとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担持させ

ずを使用する場合は、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量（担体と触媒成分の合計量）の増大と言う問題を回避することが出来る。

【0015】本発明で触媒調製に際し、(b)含窒素化合物として使用するアミンは、1級または2級アミンである。1級アミンとしては、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス（トリメチルシリル）アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2，5-ジメチルピロール、3，4-ジメチルピロール、3，4-ジクロロピロール、2，3，4，5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

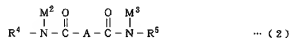
【0016】また、アミドとしては、1級または2級アミンから誘導される金属アミドが挙げられる。例えば、上記の1級または2級アミンとIA族、IIA族、IIIA族およびIVB族から選択される金属との反応により得られるアミドが挙げられる。このような金属アミドの具体例としては、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カリウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、

カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス（トリメチルシリル）アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリド、カリウムピロリジド、アルミニウムジエチルピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド等が挙げられる。

【0017】上記のアミン、アミドのうちでは、2級アミン若しくは2級アミンから誘導される金属アミド又はこれらの混合物が好適に使用される。特に、2級アミンとしては、ピロール、2，5-ジメチルピロール、3，4-ジメチルピロール、3，4-ジクロロピロール、2，3，4，5-テトラクロロピロール、2-アシルピロールが、2級アミンから誘導される金属アミドとしては、アルミニウムピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリドが好適である。そして、ピロール類のうち、ピロール環に炭化水素基を有する誘導体が特に好ましい。触媒調製に際し(b)含窒素化合物として使用する前記以外のアミド又はイミド化合物としては、下記一般式(1)～(3)で表される化合物などが挙げられる。

【0018】

【化1】



【0019】一般式(1)中、 $M^1$  は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IIIA族から選ばれる金属元素であり、 $R^1$  は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、アシル基C(=O)  $R^3$  ( $R^3$  は  $R^1$  と同じ定義であり、 $R^1$  と異なっている)を表し、 $R^1$  と  $R^2$  は環を形成していてもよい。

【0020】一般式(2)中、 $M^2$  及び  $M^3$  は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IIIA族から選ばれる金属元素であり、 $R^4$  及び  $R^5$  は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ

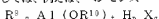
素を含んでいてもよいアリール基を表し、 $R^4$  と  $R^5$  は環を形成していてもよく、Aは不飽和結合を含んでいてもよいアルケン基を表す。

【0021】一般式(3)中、 $M^4$  は、水素原子または周期律表のIA、IIA、IB、IIIA族から選ばれる金属元素であり、 $R^6$  は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、 $R^7$  は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、 $SO_2 R^8$  基 ( $R^8$  は  $R^6$  と同じ定義であり、 $R^6$  と異なっている)を表し、 $R^6$  と  $R^7$  は環を形成していてもよい。

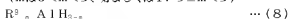
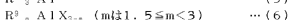
【0022】一般式(1)又は一般式(2)で表されるアミド類としては、例えば、アセトアミド、N-メチル

ヘキサアミド、スクシニアミド、マレアミド、N-メチルペンサミド、イミダグレル-2-カルボンアミド、ジ-2-テノイルアミン、β-ラクタム、δ-ラクタム、ε-カプロラクタム、および、これらと周期律表のIA、IIA、IBまたはIIIA族の金属との塩が挙げられる。また、イミド類としては、例えば、1, 2-シクロヘキサジカルボキシイミド、スクシニイミド、フタルイミド、マレイニイミド、2, 4, 6-ヘビリジントリオン、ペルヒドロアゼシ-2, 10-ジオン、および、これらと周期律表のIA、IIA、IBまたはIIIA族の金属との塩が挙げられる。

【0023】一般式(3)で示されるスルホンアミド類およびスルホニイミド類としては、例えば、ベンゼン



【0025】一般式(4)中、R<sup>5</sup>及びR<sup>10</sup>は、炭素数が通常1〜15、好ましくは1〜8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子を表し、mは0<m≤3、tは0≤n<3、pは0≤p<3、qは0≤q<3のそれぞれの数であって、しかも、m+t+p+q=3である数を表す。上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(5)で示されるトリアルキルアルミニウム化合



【0027】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドライド等が挙げられる。これらのうち、ポリマーの副生が少ないと言う点でトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。アルキルアルミニウム化合物は、2種以上の混合物であってもよく、例えばトリアルキルアルミニウムとハロゲン化アルキルアルミニウムとの混合物を用いることもできる。

【0028】本発明において、触媒調製に用いる(d)ハロゲン含有化合物としては、ハロゲン原子が含まれる化合物であればよいが、次のハロゲン含有化合物(1)〜(4)が好ましい。ハロゲン含有化合物(1)は、周期律表のIIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB、及びVIB族から選ばれる元素を含むハロゲン含有化合物である。具体的には、塩化スカンジウム、塩化イットリウム、塩化ランタン、四塩化ニチウム、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、塩化ガリウム、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサクロロ

ルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-メチルトリフルオロメチルスルホンアミド、および、これらと周期律表のIA、IIA、IBまたはIIIA族の金属との塩が挙げられる。これらの一般式(1)〜(3)で表わされるアミド又はイミド化合物のうちでは、一般式(1)で表わされる化合物が好ましく、特に、一般式(1)中のR<sup>5</sup>がアシル基(=O)R<sup>5</sup>を表し、R<sup>10</sup>とR<sup>5</sup>が環を形成しているイミド化合物が好ましい。本発明において、触媒調製に用いる(c)アルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(4)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

【0024】

【化2】



物、一般式(6)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(7)で示されるアルコキシアルキルアルミニウム化合物、一般式(8)で示される水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中のR<sup>5</sup>、XおよびR<sup>10</sup>の定義は前記と同じである。

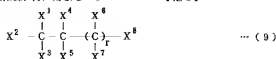
【0026】

【化3】

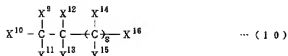


ベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、トリチルクロリド、四塩化シラン、トリメチルクロロシラン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ、トリブチルスズクロリド、三塩化リン、三塩化アンチモン、トリチルヘキサクロロアンチモンネート、五塩化アンチモン、三塩化ヒマス、三臭化ホウ素、三臭化アルミニウム、四臭化炭素、プロモホルム、プロモベンゼン、ヨードメタン、四臭化イ素、ヘキサフルオロベンゼン、フッ化アルミニウム等が挙げられる。これらの中では、ハロゲン原子の数が多い化合物が好ましく、また、低重合反応を行なう溶媒に可溶の化合物が好ましい。ハロゲン含有化合物(1)のハロゲンとしては、臭素または塩素、中でも活性、目的生成物の選択性等総合的にみて塩素を用いるのが好ましく、特に好ましいハロゲン含有化合物(1)は、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロエタン、四塩化シラン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズである。これらの2種以上の混合物を用いることも出来る。ハロゲン含有化合物(2)は、3個以上のハロゲン原子で置換された炭素数2以上の直鎖状炭化水素類である。ハロゲン含有化合物(2)における直鎖状炭化水素類としては、直鎖状飽和炭化水素類が好ましい。隣り合った2個の炭素に3個以上のハロゲン原子が置換した直鎖状炭化水素類が

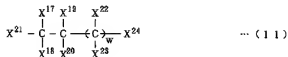
好ましく、一般式(9)、(10)、(11)で表わされる直鎖状ハロゲン化炭化水素類が特に好ましい。



【0030】一般式(9)中、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^8$ は水素原子またはハロゲン原子を表わし、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^6$ のうち、少なくとも3個はハロゲン原子であり、 $r$ は0～8である。



【0032】一般式(10)中、 $\text{X}^9 \sim \text{X}^{11}$ はハロゲン原子を表わし、 $\text{X}^{12} \sim \text{X}^{16}$ はハロゲン原子または水素原子であり、 $s$ は0～8である。



【0034】一般式(11)中、 $\text{X}^{17} \sim \text{X}^{20}$ はハロゲン原子を表わし、 $\text{X}^{21} \sim \text{X}^{24}$ はハロゲン原子または水素原子であり、 $w$ は0～8である。ハロゲン含有化合物

(2)におけるハロゲンとしては、塩素または臭素、中でも活性、目的生成物の選択性等総合的にみて塩素を用いるのが好ましく、そして、一般式(9)～(11)における $r$ 、 $s$ および $w$ としては、各々0～3が好ましい。一般式(9)～(11)で表わされる直鎖状ハロゲン化炭化水素類としては、具体的に、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロプロパン、1, 1, 2, 2-テトラクロロプロパン、1, 1, 1-トリクロロブタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロブタン、1, 1, 1-トリクロロペンタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロペンタン、1, 1, 1-トリプロモエタン、1, 1, 2, 2-テトラプロモエタン等が挙げられる。これらの中では、特に、1, 1, 1-トリクロロエタン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンが好適である。

【0035】ハロゲン含有化合物(2)の使用は、触媒活性および三量体化合物の選択率が著しく向上するだけでなく触媒の経時劣化を改善できるという利点がある。ハロゲン含有化合物(3)はハロゲン化環状炭化水素である。環状炭化水素としては、環状飽和炭化水素が好ましく、ハロゲン含有化合物(3)としては3個のハロゲン原子で置換された環状飽和炭化水素が特に好ましい。そ

【0029】

【化4】

【0031】

【化5】

【0033】

【化6】

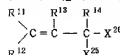
して、ハロゲン原子としては塩素または臭素、中でも活性、目的生成物の選択性等、総合的にみて塩素を用いるのが好ましい。

【0036】ハロゲン含有化合物(3)の具体例としては、1, 2, 3-トリクロロシクロプロパン、1, 1, 2-トリクロロシクロプロパン、1, 2, 3-トリプロモシクロプロパン、1, 1, 2-トリプロモシクロプロパン等のトリハロゲン化シクロプロパン、1, 1, 2, 3-テトラクロロシクロプロパン、1, 1, 2, 2-テトラプロモシクロプロパン等のテトラハロゲン化シクロプロパン、ペンタクロロシクロプロパン、ペンタプロモシクロプロパン等のペンタハロゲン化シクロプロパン、ヘキサクロロシクロプロパン、ヘキサプロモシクロプロパン等のヘキサハロゲン化シクロプロパン、1, 2, 3-トリクロロシクロブタン、1, 1, 2-トリクロロシクロブタン、1, 2, 3-トリプロモシクロブタン等のトリハロゲン化シクロブタン、1, 2, 3, 4-テトラクロロシクロブタン、1, 2, 3, 4-テトラプロモシクロブタン等のテトラハロゲン化シクロブタン、1, 1, 2, 3, 4-ペンタクロロシクロブタン、1, 1, 2, 2, 3-ペンタプロモシクロブタン等のペンタハロゲン化シクロブタン、1, 1, 2, 2, 3, 4-ヘキサ

クロシクロブタン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサクロシクロブタン、1, 1, 2, 2, 3, 4-ヘキサプロモシクロブタン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサプロモシクロブタン等のヘキサハロゲン化シクロブタン、ヘプタクロシクロブタン、ヘプタプロモシクロブタン等のヘプタハロゲン化シクロブタン、オクタクロシクロブタン、オクタプロモシクロブタン等のオクタハロゲン化シクロブタン等が挙げられる。

【0037】また、1, 2, 3-トリクロシクロペンタン、1, 1, 2-トリクロシクロペンタン、1, 2, 3-トリプロモシクロペンタン等のトリハロゲン化シクロペンタン、1, 1, 2, 3, 4-テトラクロシクロペンタン、1, 1, 2, 3-テトラプロモシクロペンタン、1, 1, 2, 3, 4-テトラクロシクロペンタン、1, 1, 2, 3-テトラプロモシクロペンタン等のテトラハロゲン化シクロペンタン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタクロシクロペンタン、1, 1, 2, 3, 4-ペンタクロシクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3-ペンタクロシクロペンタン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタプロモシクロペンタン、1, 1, 2, 3, 4-ペンタプロモシクロペンタン、1, 1, 2, 3, 4-ペンタクロシクロペンタン等のペンタハロゲン化シクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 4, 5-ヘキサクロシクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 4, 5-ヘキサプロモシクロペンタン等のヘキサハロゲン化シクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 4, 5-ヘプタクロシクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 4, 5-ヘプタプロモシクロペンタン等のヘプタハロゲン化シクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 5-オクタクロシクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 5-オクタプロモシクロペンタン等のオクタハロゲン化シクロペンタン、ノナクロシクロペンタン等のノナハロゲン化シクロペンタン、デカクロシクロペンタン等のデカハロゲン化シクロペンタン等が挙げられる。

【0038】更に、1, 2, 3-トリクロシクロヘキサン、1, 1, 2-トリクロシクロヘキサン、1, 2, 3-トリプロモシクロヘキサン、1, 1, 2-トリプロモシクロヘキサン等のトリハロゲン化シクロヘキサ



【0040】一般式(12)中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ は水素又はアルキル基を表わし、 $\text{X}^{25}$ は水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表わし、 $\text{X}^{36}$ はハロゲン原子を表わす。また、ハロゲンとしては塩素又は臭素、中でも活性、目的生成物の選択性等総合的にみて塩素を用いるのが好ましい。ハロゲン含有化合物(4)としては具体的には、塩化アリル、3, 3-ジクロロ-1-プロペン、3-ク

ロ-1-ブテン、3, 3-ジクロロ-1-ブテン、1-クロロ-2-ブテン、1, 1-ジクロロ-2-ブテン、3-クロロ-3-メチル-1-ブテン、3-クロロ-1-ペンテン、3, 3-ジクロロ-1-ペンテン、4-クロロ-2-ペンテン、4, 4-ジクロロ-2-ペンテン、1-クロロ-2-ペンテン、1, 1-ジクロロ-2-ペンテン等が挙げられるが、塩化アリルが最も好ま

【0039】  
【化7】

…(12)

ロ-1-ブテン、3, 3-ジクロロ-1-ブテン、1-クロロ-2-ブテン、1, 1-ジクロロ-2-ブテン、3-クロロ-3-メチル-1-ブテン、3-クロロ-1-ペンテン、3, 3-ジクロロ-1-ペンテン、4-クロロ-2-ペンテン、4, 4-ジクロロ-2-ペンテン、1-クロロ-2-ペンテン、1, 1-ジクロロ-2-ペンテン等が挙げられるが、塩化アリルが最も好ま



しい。

【0041】ハロゲン含有化合物(4)の使用は、触媒活性、三量体化合物の選択率が著しく向上するだけでなく、ハロゲン原子当りの活性が高い。使用するハロゲン含有化合物の量が少量であり、また反応工程あるいは蒸留精製時に生成するハロゲン含有分解物が少量であるため、得られた三量体化合物を精製する際ハロゲン含有不純物を容易に分離できる目的生成物を高純度で回収することができるという利点がある。

【0042】また、本発明においては、ハロゲン含有化合物として、 $t$ -ブチルジメチルシリルトリフラート( $t$ -BuMe<sub>2</sub>SiOSiO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)、トリシベンタフルオロフェニルボロン(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)、トリフルオロメタンスルホン酸(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)、ヘキサフルオロイソプロパノール((CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH)等も好適に使用することが出来る。

【0043】本発明においては、上記の各触媒成分(a)～(d)から調整されたクロム系触媒を使用して液状反応媒体中で $\alpha$ -オレフィンの低重合を行なう。そして、(a)クロム化合物として例えば塩化第一クロムの様にハロゲンを含有するクロム化合物を使用する場合、当該クロム化合物は(d)ハロゲン含有化合物としても機能する。また、同様に、(c)アルキルアルミニウム化合物として例えばジシチアルアルミニウムモノクロリドの様にハロゲンを含有するアルキルアルミニウム化合物を使用する場合、当該アルキルアルミニウム化合物は、(d)ハロゲン含有化合物としても機能する。

【0044】本発明において低重合反応に供する原料 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数が2～30の置換または非置換の $\alpha$ -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。特に、原料 $\alpha$ -オレフィンとしてエチレンが好適であり、本発明によればエチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることが出来る。

【0045】本発明においては、反応溶媒としては、ブタン、ペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサ、ヘプタン、2-メチルヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、テトラリン等の芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。特に、溶媒としては、炭素数が4～7の鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することが出来、更に、脂環式飽和炭化水素を使用した場合には、高い触媒活性が得られるという利点がある。

【0046】本発明においては、触媒調整に際し、

(a)クロム化合物と(c)アルキルアルミニウム化合物とを、 $\alpha$ -オレフィンを10～50モル%含む溶液中で接触させる。すなわち、(a)クロム化合物及び

(c)アルキルアルミニウム化合物のそれぞれは、

(b)アミン、アミド及びイミドから選ばれた含窒素化合物や(d)ハロゲン含有化合物と事前に接触させてもかまわないが、両者の接触は $\alpha$ -オレフィンを10～50モル%含む溶液中で行なうものとする。このようにして触媒を調整すると、触媒活性が著しく向上し、且つ、三量体化合物の選択率が非常に高く、また得られる $\alpha$ -オレフィン低重合体の純度も極めて高いという利点がある。

【0047】本発明における触媒の調整法について更に詳細に説明すると、触媒は(a)～(d)の各成分を20～150℃、好ましくは50～100℃で混合することにより調整されるが、予め調整して反応領域に供給してもよく、また触媒調整に用いる(a)～(d)の各成分を反応領域に供給して、その場で触媒を生成させてもよい。いずれの方法によるときも、触媒の調整は、

(a)クロム化合物と(c)アルキルアルミニウム化合物とが液中で初めて接触する態様で行ない、且つこの液中にはオレフィンをその濃度が10～50モル%となるように存在させる。この態様によれば高性能の触媒が生成する理由は、次のように推定される。即ち(a)クロム化合物と(c)アルキルアルミニウム化合物との接触によりクロム化合物は還元されるが、還元生成物は極めて不安定であり、そのままでは容易に分解して触媒活性を失うか、あるいは活性の低い触媒しか与えない。しかし、オレフィンが適度にこれに配位すると還元生成物が適度に安定化されて、高活性の触媒を与えるようになると思われる。従って還元反応が行われる液中のオレフィン濃度は、高過ぎても低過ぎても高活性の触媒を与えないものと推定される。液中のオレフィンの好適な濃度は20～40モル%である。液中に存在させるオレフィンは、通常は低重合反応に供するオレフィンと同一であるが、所望ならば他のオレフィンをを用いることもできる。エチレンの低重合反応において、反応帯域で触媒を調整する場合のように、エチレンを含む液中で触媒調整を行なう場合には、雰囲気中のエチレン分圧を10～50k<sub>g</sub>/cm<sup>2</sup>、特に20～40k<sub>g</sub>/cm<sup>2</sup>とすると、高性能の触媒を調整するのに有利である。

【0048】本発明における触媒調整の具体的な態様を例示する次の(1)～(9)が挙げられる。なお、触媒を予め調整して低重合反応領域に供給する場合には、触媒は通常は低重合反応に用いるものと同一であるが、所望ならば他のものを用いることもできる。また、これらの態様において、 $\alpha$ -オレフィンは予め溶液中に含有させておいてもよく、また予め含有させておかない場合には、(a)クロム化合物と(c)アルキルアルミニウム化合物との反応が実質的に生じる時点で、溶液中に所

定濃度の $\alpha$ -オレフィンが存在するように、 $\alpha$ -オレフィンの供給を行なうようにする。

【0049】(1)(b)含窒素化合物、(c)アルキルアルミニウム化合物及び(d)ハロゲン含有化合物を含む溶液中に、(a)クロム化合物及び $\alpha$ -オレフィンを導入する方法。

(2)(a)クロム化合物、(d)ハロゲン含有化合物及び(b)含窒素化合物を含む溶液中に、(c)アルキルアルミニウム化合物及び $\alpha$ -オレフィンを導入する方法。

(3)(a)クロム化合物及び(d)ハロゲン含有化合物を含む溶液中に、(b)含窒素化合物、(c)アルキルアルミニウム化合物及び $\alpha$ -オレフィンを導入する方法。

(4)(c)アルキルアルミニウム化合物及び(d)ハロゲン含有化合物を含む溶液中に、(a)クロム化合物、(b)含窒素化合物及び $\alpha$ -オレフィンを導入する方法。

(5)(a)クロム化合物及び(b)含窒素化合物を含む溶液中に、(c)アルキルアルミニウム化合物、(d)ハロゲン含有化合物及び $\alpha$ -オレフィンを導入する方法。

(6)(b)含窒素化合物及び(c)アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に、(a)クロム化合物、(d)ハロゲン含有化合物及び $\alpha$ -オレフィンを導入する方法。

(7)(c)アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に、(a)クロム化合物、(b)含窒素化合物、(d)ハロゲン含有化合物及び $\alpha$ -オレフィンを導入する方法。

(8)(a)クロム化合物を含む溶液中に、(d)ハロゲン含有化合物、(b)含窒素化合物、(c)アルキルアルミニウム化合物及び $\alpha$ -オレフィンを導入する方法。

(9)(a)クロム化合物、(b)含窒素化合物、(c)アルキルアルミニウム化合物、(d)ハロゲン含有化合物及び $\alpha$ -オレフィンをそれぞれ同時に独立に液相に導入する方法。

【0050】本発明における触媒調製の好ましい一態様では、少なくとも(c)アルキルアルミニウム化合物及び(d)ハロゲン含有化合物を含み、(a)クロム化合物を含まない溶液を、100℃以上に予備加熱したのち、残余の触媒成分及び $\alpha$ -オレフィンと接触させる。この態様により調製された触媒を用いると、低重合反応の選択率が改良される傾向にある。効果を奏する予備加熱の温度は100℃以上であるが、高温に過ぎるとアルキルアルミニウム化合物などがメタル化する恐れがある。副反応の生起及び経済性を考慮すると、200℃以下の加熱に止めるべきである。好適な予備加熱温度は110～180℃、特に120～160℃である。加熱時

間は加熱温度にも依存するが、通常5～120分、好ましくは30～90分である。予備加熱を行なう場合には、(d)ハロゲン含有化合物としては、周期律表のIIA、IIIB、IVA、IVB、VA及びVIB族から選ばれる元素を含むハロゲン含有化合物を用いるのが好ましい。

【0051】本発明においては前述の如く触媒は予め調製して反応系に供給してもよいが、触媒調製に用いる(a)～(d)の各成分を反応槽域に供給して、その場で触媒を生成させるのが好ましい。特に連続反応、例えば攪拌槽に反応媒体、 $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分を連続的に供給し、且つ生成した低重合体を含む反応生成液を連続的に攪拌槽から抽出する方式によるものが好ましい。 $\alpha$ -オレフィンと反応媒体の供給比は、反応媒体中のオレフィン濃度が前述の如く10～50モル%となるようにする。また $\alpha$ -オレフィンとしてエチレンを用いる場合には、前述の如く気相部のエチレン分圧は10～50 kg/cm<sup>2</sup>に制御するのが好ましい。反応時間(滞留時間)は10分～10時間、好ましくは30分～5時間である。また、触媒成分の供給量は、供給する溶媒1リットル当り、(a)クロム化合物は通常 $1 \times 10^{-7}$ ～0.5モル、好ましくは $5 \times 10^{-7}$ ～0.2モル、

(b)含窒素化合物は通常 $1 \times 10^{-7}$ ～0.1モル、好ましくは $5 \times 10^{-7}$ ～ $5 \times 10^{-2}$ モル、(c)アルキルアルミニウム化合物は $1 \times 10^{-7}$ ～ $7 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-7}$ ～ $5 \times 10^{-2}$ モル、(d)ハロゲン含有化合物は通常 $1 \times 10^{-7}$ ～0.1モル、好ましくは $5 \times 10^{-7}$ ～ $5 \times 10^{-3}$ モルである。最も好ましくは、(a)クロム化合物は $1 \times 10^{-6}$ ～ $5 \times 10^{-2}$ モル、(b)含窒素化合物は $1 \times 10^{-6}$ ～ $1 \times 10^{-2}$ モル、(c)アルキルアルミニウム化合物は $1 \times 10^{-6}$ ～ $1 \times 10^{-2}$ 、そして(d)ハロゲン含有化合物は $1 \times 10^{-6}$ ～ $1 \times 10^{-2}$ モルである。

【0052】予め触媒を調製して反応に供する場合も含めて、触媒調製に際しての各成分の使用モル比は、通常はa:b:c:d=1:0、1:100:0、1:50:0:0、1:100であるが、1:0、1:10:1:1:100:0、1:20が好ましい。特に好ましくは1:15:5:50:1:10である。このような比率で調製された触媒を用いると、例えばエチレンからヘキセンを90%以上の選択率で生成させ、且つ1ヘキセンの選択率を99%以上に高めることができる。

【0053】本発明方法による $\alpha$ -オレフィンの低重合反応は、回分式、半連続式又は連続式のいずれの方式によっても行なうことができるが、連続式が好ましい。反応温度は通常20～150℃、好ましくは50～100℃である。また、反応器の気相部には0.1～1.5(容量)%の水素を存在させるのが好ましく、これにより装置を閉塞させるような固相体のポリマーの副生を回避することができる。反応生成液からの $\alpha$ -オレフィン低重

合体の回収は、常法により行なうことができる。通常は先ず副生ポリマーを分離し、次いで蒸留して $\alpha$ -オレフィン低重合体を回収する。蒸留塔の塔底から排出される触媒を含む反応媒体は、所望ならば循環使用される。

【0054】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

120℃の乾燥器で加熱乾燥した2Lのオートクレーブを熱時に組み立て、真空窒素置換した。このオートクレーブには5kg/cm<sup>2</sup> G耐圧の破裂板を備えた触媒フィード管を取り付けておいた。シクロヘキサン(730mmol)、2,5-ジメチルピロール(0.140mmol)のn-ヘプタン溶液、クロロホルム(11.1mg、0.093mmol)のn-ヘプタン溶液、およびトリエチルアルミニウム(0.70mmol)のn-ヘプタン溶液をオートクレーブ胴側にこの順で仕込み、一方、触媒フィード管にはクロム(III)-2-エチルヘキサノエート(22.5mg、0.047mmol)のn-ヘプタン溶液を仕込んだ。n-ヘプタンの全体量は20mlであった。

【0055】先ず、オートクレーブを80℃に加熱し、次いで、80℃でエチレンを触媒フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ胴側に導入され触媒調製が開始された。エチレンを全圧が35kg/cm<sup>2</sup> Gになるまで導入した。オートクレーブの液相中のエチレン濃度は3.5、4モル％である。全圧を35kg/cm<sup>2</sup> Gに、反応温度

を80℃に維持して0.5時間経過後に反応液をサンプリングした。その後全圧が50kg/cm<sup>2</sup> Gになるまでエチレンを導入して、引続き80℃、50kg/cm<sup>2</sup> Gで反応を続行した。この条件で1.5時間経過後、反応液をサンプリングして全圧50kg/cm<sup>2</sup> Gでの触媒効率を求めた。その結果、全圧50kg/cm<sup>2</sup> Gでの反応における触媒効率は、433087g- $\alpha$ -オレフィン/g-Crであった。

【0056】実施例2

エチレンを全圧35kg/cm<sup>2</sup> Gまで導入する代わりに全圧20kg/cm<sup>2</sup> Gまで導入した(液相中のエチレン濃度21.5モル％)こと以外は、実施例1と同様にして触媒調製及びエチレンの低重合を行った。全圧50kg/cm<sup>2</sup> Gでの反応における触媒効率は、433430g- $\alpha$ -オレフィン/g-Crであった。

【0057】比較例1

エチレンを全圧35kg/cm<sup>2</sup> Gまで導入する代わりに全圧1kg/cm<sup>2</sup> Gまで導入した(液相中のエチレン濃度1.6モル％)こと以外は、実施例1と同様にして触媒調製及びエチレンの低重合を行った。全圧50kg/cm<sup>2</sup> Gでの反応における触媒効率は246792g- $\alpha$ -オレフィン/g-Crと低効率となった。

【0058】比較例2

エチレンを全圧35kg/cm<sup>2</sup> Gまで導入する代わりに全圧60kg/cm<sup>2</sup> Gまで導入した(液相中のエチレン濃度5.7モル％)こと以外は、実施例1と同様にして触媒調製及びエチレンの低重合を行った。全圧50kg/cm<sup>2</sup> Gでの反応における触媒効率は186210g- $\alpha$ -オレフィン/g-Crと低効率となった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 2/32		6958-4H	C 07 C 2/32	
	11/107	6958-4H		11/107
// C 07 B 61/00	3 0 0		C 07 B 61/00	3 0 0

(72)発明者 岡野 大志

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学株式会社水島事業所内